

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年11月1日 (01.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/82298 A1

(51) 国際特許分類: G11B 7/24, C08F 8/04
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 城戸伸明 (KIDO, Nobuaki) [JP/JP]. 松村俊一 (MATSUMURA, Shunichi) [JP/JP]. 新田英昭 (NITTA, Hideaki) [JP/JP]. 橋爪清成 (HASHIDZUME, Kiyonari) [JP/JP]. 竹内正基 (TAKEUCHI, Masaki) [JP/JP]. 河野一輝 (KOHNO, Kazuteru) [JP/JP]; 〒740-0014 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP). 岩田 薫 (IWATA, Kaoru) [JP/JP]; 〒192-0914 東京都八王子市片倉町1296-54 Tokyo (JP). 鈴木和富 (SUZUKI, Kazutomi) [JP/JP]. 富江 崇 (TOMIE, Takashi) [JP/JP]; 〒723-0015 広島県三原市円一町1丁目1番1号 帝人株式会社 三原事業所内 Hiroshima (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/03523
(22) 国際出願日: 2001年4月24日 (24.04.2001)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2000-125551 2000年4月26日 (26.04.2000) JP
特願2000-167159 2000年6月5日 (05.06.2000) JP
特願2000-207890 2000年7月10日 (10.07.2000) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 (TELJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka (JP).
(71) 出願人 (日本, 米国を除く全ての指定国について): バイエル・アクテエンゲゼルシャフト (BAYER AG) [GE/GE]; ディー-51368レーヴァークーゼン Leverkusen (GE).
(74) 代理人: 弁理士 大島正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,

/続葉有]

(54) Title: OPTICAL RECORDING MEDIUM AND SUBSTRATE FOR USE THEREIN

(54) 発明の名称: 光記録媒体およびその基板

(57) Abstract: An optical recording medium for recording and reproducing information utilizing the change of a physical property of a recording layer caused by the irradiation with light, which comprises a substrate, characterized in that the substrate comprises a hydrogenated styrene polymer having a content of nucleus-hydrogenated styrene units of 80 wt % or more, has a glass transition temperature of 110°C or higher, has a light transmittance of 88 % or more at 400 nm, and exhibits an absolute value of retardation of 30 nm or less at 0° and 30° from the normal direction of the plane thereof. The optical recording medium suitable for use in the high density optical recording capable of responding to a greater number of openings and the use of a light having a shorter wave length in an optical head.

(57) 要約:

光の照射により生じる記録層の物理特性の変化を利用して情報の記録・再生を行う光記録媒体。その基板は、核水添されたスチレン重合単位含有率が 80 重量% 以上である水素化スチレンポリマーからなり、110°C 以上のガラス転移温度を有し、400 nm での光線透過率が 88 % 以上であり、かつ、基板面の法線方向から 0° および 30° においてリターデーションの絶値が 30 nm 以下である。この光記録媒体は光ヘッドの高開口数化、短波長化に対応可能な高密度光記録に適している。

WO 01/82298 A1



LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL,
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイドノート」を参照。

明細書

光記録媒体およびその基板

5 技術分野

本発明は、光の照射により生じる記録層の物理特性の変化を利用して情報の記録・再生を行う光記録媒体およびその基板に関する。さらに詳しくは、本発明は、光ヘッドの高開口数化、短波長化に対応可能な高密度光記録媒体およびその基板に関する。

10 従来の技術

現在、光磁気記録媒体や相変化記録媒体として一般に市販されている光記録媒体は、透明基板を通してレーザー光を記録層に照射する基板入射タイプの光ディスクである。光磁気記録媒体は、光照射、主にレーザー光の照射によって記録層の温度を上昇させて、その膜の保磁力を低下させ、外部磁界で磁化方向を反転させて記録・消去するものである。記録層の温度は約200°Cまで上昇される。また相変化記録媒体は、光照射、主にレーザー光の照射によって生じた物質の非晶質状態と結晶状態の間の可逆的な構造変化すなわち相変化を、情報の記録・消去に利用している。記録層の温度は、記録の時は約600°Cに、消去の時は約170°Cになる。こうした相変化記録媒体は、情報の高速処理能力に加えて記録容量が大きい。また、ドライブの構造が光磁気記録ドライブより簡単なことより、廉価にできるメリットもある。

これらの光磁気記録媒体と相変化記録媒体の代表的構造は、ポリカーボネート(PC)製の透明円板上に蒸着やスパッタ法で形成される無機薄膜の積層体である。現在の市販の通常媒体は、PC基板/第1誘電体層/記録層/第2誘電体層/反射層/有機樹脂保護層という構造を持っている。

光磁気記録媒体の記録層には、TbFeCoなどの希土類・遷移金属合金、相変化記録媒体の記録層にはGeSbTeやAgInSbTeなどのカルコゲン合金が使用されている。光磁気記録媒体の誘電体にはSiNなどの窒化膜、相変化

記録媒体の誘電体には $ZnS \cdot SiO_2$ などの ZnS 系の膜が使用される。相変化記録媒体では情報の消去状態を記録層の結晶状態とし、記録状態を高レーザー

パワーによる膜の溶融、急冷により生成する非晶質状態とするのが通常である。

また、相変化記録媒体の記録層はスパッタ製膜直後は非晶質状態であり、これを

5 全面アニール処理をして結晶状態すなわち消去状態にしてから使用される。全面のアニール処理は、例えば、約 1 watt で、1~2 μm 幅 × 約 100 μm 長のレーザー光を照射して行われる。この工程を初期化（初期結晶化）と呼んでいる。

一方、こうした光ディスク用の基板材料としては、従来、ポリカーボネート樹

脂やポリメチルメタクリレート樹脂などが光学材料として優れるため、利用され

10 てきた。中でもポリカーボネート樹脂は、透明性、耐熱安定性、韌性などに優れるため、広くディスク用材料として、使用されている。

しかしながら、ポリカーボネート樹脂に関しては、芳香族環を分子中に有して

いるため固有複屈折率が大きく成形物に光学異方性が生じやすいため、またポリ

15 メタクリル酸メチルに関しては吸水率が極めて高いため寸法安定性に乏しいこと

および耐熱性が低いこと、が問題点となっていた。現在の光ディスク基板にはポ

リカーボネートが専ら用いられているが、近年、光磁気記録ディスク（MOD）

の大容量化、あるいはデジタル多用途ディスク（DVD）の開発、ブルーレーザー

の開発に代表される記録密度の高密度化の進展に伴い、ポリカーボネートの複

屈折の大きさや吸湿によるディスクの反りの問題が懸念されるようになってきて

20 いる。

こうした問題を解決する素材の一つとして、水素化ポリスチレン系重合体が提

案されている特公平 7-114030 号公報には、ビニルシクロヘキサン含有率

80 重量% 以上の水素化ポリスチレン系樹脂からなり、基板の複屈折が 50 nm

以下である光ディスクが開示されている。該樹脂は光線透過率が高く、ポリカー

25 ポネート樹脂と比較して複屈折や吸水率が非常に小さいという特徴を有しており、

光ディスク素材として好ましい特性を有している。

さらに、かかる樹脂の有する欠点の改善を目指して、スチレンにイソプレンや

ブタジエンのごとき共役ジエンをブロック共重合させてゴム成分を導入したスチ

レン-共役ジエンプロック共重合体の水素化物を光ディスク基板をはじめとする光学用途に用いることが、これまで提案されている。特許2668945号公報には、光ディスクへの加工時の耐熱性を満たすための分子量や軟化温度の条件が記載されている。特許2730053号公報には、耐溶剤性を改善させることを目的とした水素化ポリスチレン系樹脂の共重合に関して記載されている。

しかしながら、こうした樹脂を光ディスク基板に利用することに関しては多くの提案がなされているものの、光ディスク基板一般に関する記載のみであり、実際に使用する光記録媒体としての記載は少ない。特公平7-114030号公報では、具体的な光ディスクの例が明示されておらず、実施例にも基板の特性が示されているだけで、光ディスクの形での優位性の記載がない。また、特開平10-116442号公報には水素化ポリスチレン系重合体が有機系の塗布型色素にも有効に使用できることが記載されているのみである。また、特許2725402号公報には、記録膜との密着性を改善させるために、水素化ポリスチレン系共重合体、それとは異なる水素化ポリスチレン系重合体および飽和炭化水素系樹脂からなる組成物が開示されており、さらに光ディスク基板に SiN_x 、 TaO_x などの皮膜を形成した後、 TbFeCo といった記録層が形成できることが記載されている。

一方、前述したように高密度記録化では、情報の書き込みや読み出しに対する記録媒体への要求はますます厳しくなっている。情報の書き込みや読み出しに使用されるレーザー光は、短波長のものが使用され、対物レンズの開口数はますます大きなものが必要となっている。従って、前述の基板の面内の複屈折だけでなく、面に垂直な方向の複屈折も、情報の書き込みや読み出しに大きな影響をおよぼすようになっており、記録の高密度化への対応は、光記録媒体においてもますます困難となってきている。

それ故、本発明の目的は、光ヘッドの高開口数化および短波長化に対応可能な高密度光記録媒体を提供することにある。

本発明の他の目的は、本発明の上記光記録媒体に好適に使用される基板を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになろう。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、光照射による記録層の物理特性の変化を利用して情報の記録と再生を行う光記録媒体であつて、

(1) 核水添されたスチレン重合単位の含有量が80重量%以上である、水素化スチレンポリマーからなり、

(2) ガラス転移温度が110°C以上であり、

(3) 400 nmでの光線透過率が88%以上でありそして

(4) 基板面の法線方向から0°および30°におけるリターデーションが絶対値で30 nm以下である、

ことによって特徴づけられる基板からなる光記録媒体によって達成される。

また、本発明の上記目的および利点は、第2に、

(1) 核水添されたスチレン重合単位の含有量が80重量%以上である、水素化スチレンポリマーからなり、

(2) ガラス転移温度が110°C以上であり、

(3) 400 nmでの光線透過率が88%以上でありそして

(4) 基板面の法線方向から0°および30°におけるリターデーションが絶対値で30 nm以下である、

ことによって特徴づけられる、光記録媒体用基板によって達成される。

発明の好ましい実施の形態

本発明で使用される水素化スチレンポリマーは、核水素添加されたスチレン重合単位の含有率が80重量%以上である。水素添加に使用するスチレン重合体としては、例えばポリスチレン、α-メチルスチレン、4-メチルスチレンおよび2-メチルスチレンのごときスチレン類を単独あるいは2種類以上一緒に重合したものを持げることができる。中でもスチレン類として、スチレンを使用し、水素添加後の核水添されたスチレン重合単位の含有率が80重量%以上からなるものが、水素添加後のポリマー物性や、コストの点で好ましい。

本発明で使用される水素化スチレンポリマーを構成する他の成分としては、水素化された共役ジエン重合単位、例えば、イソプレン、1, 3-ブタジエン、2,

3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンのごときジエンの水素化重合単位が挙げられる。共役ジエンとしては、これらのうち重合時の活性、経済性の面からイソブレン、1, 3-ブタジエンが好ましい。これらの共役ジエンは単独でもよいし、2種類以上併用してもよい。

5 水素化スチレンポリマーへの水素化共役ジエン重合単位の共重合量としては、好ましくは水素添加後の重量分率が20重量%以下、より好ましくは15重量%以下である。

水素化スチレンポリマーの水添率は95モル%以上が好ましい。水添率が95モル%未満であると、耐熱性の低下、成形物の複屈折率の増大等の問題があり好ましくない。水添率はできる限り高いことが望ましい。水添率は好ましくは98モル%以上、さらに好ましくは99モル%以上である。

また、水素化スチレンポリマーは共重合体にあってはランダム共重合体であってもブロック共重合体であってもよい。

また、樹脂内の残留触媒金属成分はできる限り少ないものが好ましく、残留金属量が10 ppm以下が好ましく、より好ましくは1 ppm以下である。

本発明に使用される水素化スチレンポリマーは、上述の1種類の重合体あるいは共重合体、もしくは2種以上のそれらの組成物からなることができる。水素化スチレンポリマーとして好ましいものは、具体的には、(A) 水素化ポリスチレン類、(B) ジエン成分が共重合されたスチレン共重合体の水素化物、(C1) 上記(A) と (B) からなる組成物、(C2) 2種以上の上記(B) からなる組成物を挙げることができる。

水素化ポリスチレン類(A)としては、シクロヘキサン中、0.5 g/dL、30°Cにおいて測定した還元粘度が、0.2 dL/g以上0.7 dL/g以下であるものが好ましい。さらに好ましい還元粘度の範囲は、0.3 dL/g以上0.6 dL/gである。

スチレン共重合体の水素化物(B)は、重合体の分子量、共重合成分の種類、分子構造、共重合ブロックの分子量といった因子によってポリマー材料特性が異なるが、本発明において用いる共重合体としては、水素化ジエン重合単位の含有

量が好ましくは20重量%以下、より好ましくは15重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下のものである。こうした共重合体としては、共役ジエンをステレン単量体と共にアニオン重合などの公知の方法で共重合した後、水素化されたものが挙げられる。水素化ジエン重合単位は、ブロック構造を有していること 5 が好ましい。ランダム共重合の場合には、得られた樹脂のガラス転移温度が低くなり、好ましくない。さらにブロック構造を有している場合でも、水素化ステレン重合単位と水素化ジエン重合単位の境界の明確なブロック構造を有しているものが、高い耐熱性を有する点で好ましい。こうした構造を有することで、水素化ステレン重合単位と水素化ジエン重合単位の相分離が起こり、110℃以上、好 10 ましくは130℃以上のガラス転移温度を示す水素化ステレンポリマーを得るこ とができる。

さらに成形体の韌性の点からすると、ステレン共重合体の水素化物（B）の還元粘度は0.3dL/g以上であるのが好ましい。より好ましくは0.35dL/g以上0.55dL/g以下、さらに好ましくは0.37dL/g以上0.5 15 2dL/gの範囲である。

また、上記水素化ステレンポリマーは、分岐のない直鎖構造のあるいは、コアとそれから直鎖状に伸びる分岐鎖からなる星型分岐構造であることができる。

分岐のない直鎖構造のものとしては、水素化ジエン重合単位ブロック（b）を水素化ステレン重合単位ブロック（a）で挟んだ構造（a-b-a構造）が、透明性を維持する上で好ましい。こうした構造では、相分離が光の波長以下で実現しやすい。直鎖構造の共重合体の製造方法としては、従来公知の製造方法が適用可能である。例えば、有機リチウムを開始剤としてステレン重合単位ブロック（a）、ジエン重合単位ブロック（b）、ステレン重合単位ブロック（a）の順でリビングアニオン重合を行った後、アルコール類によって反応を停止させ、製造可能である。耐衝撃性等の力学特性を向上させる観点からは共役ジエン成分ができるだけ多いほうがよいが、あまり多すぎるとその凝集、結晶化が起こりやすくなり透明性が低下し、また耐熱性も低下するため好ましくない。

コアとそれから直鎖状に伸びる分岐鎖からなる星型分岐構造を有する共重合体

とは、少なくとも3本の直鎖状重合体のそれぞれの片末端が、コア部位で結合したものである。コアから伸びる分岐鎖数は、適用するコアの種類にもよるが少なくとも3分岐であり、合成面および物性面から4分岐であるものを好適に用いることができる。コアとして、より多官能のものを用いれば、さらに多くの分岐鎖数の星型重合体を得ることも可能である。また合成上、低分子量の1分岐成分が生成することができない場合もあり、少量の1分岐成分を含有してもよい。

星型分岐構造を有する共重合体の分岐鎖は、ステレン重合単位と共役ジエン重合単位とのブロック共重合体の二重結合および芳香族環を水素添加したものである。共重合体の構造としては、水素化ステレン重合単位がコアから離れた外部に位置する星型構造が好ましい、かかる構造を持つ共重合体のほうが成形物の力学強度が高い。

上記(A)と(B)の組合せとしては、共役ジエン成分を有さない水素化ポリスチレン類と(B)の水素化共重合体との混合物(C1)および2種以上の(B)の水素化共重合体の混合物(C2)を挙げることができる。(C1)および(C2)のうち、(C1)の方が、一方で水素化ポリスチレン類を使用しているので、コストや製造の点で有利である。

(C1)および(C2)は組成物全体として核水添されたステレン重合単位の含有率が80重量%以上で、110℃以上のガラス転移温度を有しつつ水素添加率が95%以上のものが好ましい。水添率が95モル%未満であると、得られる水素化物の透明性の低下、耐熱性の低下、成形物の複屈折率の増大等の問題が生じやすく好ましくない。一般的に記載したのと同様、水添率はできる限り高いことが望ましいが、実際には得られる水素化共重合体の物性と、該水添率を達成するためには要求される水素化工程の設備面、運転面も含めた経済性とを勘案して決定される。水添率は好ましくは98モル%以上、さらに好ましくは99モル%以上である。

成形後の韌性の点からは、還元粘度が0.3dL/g以上である水素化組成物であることが好ましい。還元粘度としては、好ましくは0.35dL/g以上0.55dL/g以下、さらに好ましくは0.37dL/g以上0.52dL/g以

下である。

本発明における水素化スチレンポリマーのうち、

(i) 核水添されたスチレン重合単位の含有量が80～99.99重量%の範囲にありそして280℃における粘弾性測定において $\tan \delta$ が0.1～100(rad/s)の範囲での角振動数 ω (rad/s)に対して極大値を有し、そして $\tan \delta$ の極大値における角振動数 ω_0 (rad/s)での弾性項 G' (ω_0) が 10^3 Pa以下であるものは、特に転写性に優れかつ成形後の反りがない光記録媒体基板を与える点で優れており、そして

(ii) 核水添されたスチレン重合単位の含有量が80～99重量%の範囲にありそして1Hzの粘弾性測定において $\tan \delta$ が0.04を超える温度が80～150℃の範囲にあるものは、特に成形後のピットやランドの安定性に優れた光記録媒体基板を与える点で優れている。

上述(i)の、複素弾性率の $\tan \delta$ 、および弾性項 G' (ω_0) はコーン・プレート型治具 (cone plate fixture) を使用した振動実験等から得られる。 $\tan \delta$ は振動実験によって得られる貯蔵弾性率 G' (ω_0) と損失弾性率 G'' (ω_0) の比である。すなわち $\tan \delta = G''(\omega_0) / G'(\omega_0)$ である。上記(i)の水素化スチレンポリマーは、280℃において、複素弾性率の $\tan \delta$ が極大値を有することが必要である。この極大は、水素化スチレンポリマーにおける水素化スチレン重合単位と水素化共役ジエン重合単位との相分離に起因すると考えられる。

弾性項 G' (ω_0) は、 10^3 (Pa) を超える場合には、相分離した構造を破壊するのに必要な応力が大きすぎ、十分な転写性を得るために金型温度を高くしても、金型からの離型が可能な範囲で転写性を満足するものを得ることは困難であり、成形時の転写性やディスクの平坦性に劣るものとなりがちである。弾性項 G' (ω_0) は小さいほど光ディスクとして好ましいものを得ることができる。弾性項 G' (ω_0) は好ましくは 5×10^2 (Pa) 以下であり、さらに好ましくは 2×10^2 (Pa) 以下である。

さらに測定角振動数としては、0.1～100 (Rad/s) で実施される。

0. 1 (R a d / s) 未満の領域は、時間領域としては長すぎ、成形状態を反映したものとはなり難い。また、100 (R a d / s) より大では、振動実験を行うことは一般に困難である。

上記 (i) の水素化スチレンポリマーとしては、好ましくは、前記水素化共重合体 (B)、前記水素化ポリスチレン類 (A) と水素化共重合体 (B) との混合物 (C1) および水素化共重合体 (B) 同士の混合物 (C2) を挙げができる。

上記 (ii) において、 $\tan \delta$ は、3点曲げでの粘弾性の実験における貯蔵弾性率 (E') と損失弾性率 (E") の比、 E''/E' を表しており、水素化スチレンポリマーが、1 Hz の粘弾性測定において、 $\tan \delta$ が 0.04 を超える温度が 80 ~ 150 °C の範囲にあることを示す。1 Hz での粘弾性測定において $\tan \delta$ が 0.04 を超える温度が 80 ~ 150 °C の間にあると、少なくとも 80 °C でのピットやグループの変形がほとんどなく、80 °C での環境安定性を達成することができる。 $\tan \delta$ が 0.04 を超えるのが 80 °C より低いと転写したランドの変化は 80 °C 未満でも顕著となり、高温環境下での安定性が悪くなる。 $\tan \delta$ が 0.04 に達する温度は、上述の温度範囲でも高い方が好ましい。

上記水素化スチレンポリマーとしては、前記水素化共重合体 (B) のうち特に水素化共役ジエン重合ブロックのブロック長が重量平均分子量として 3,000 g/mol 以上 100,000 g/mol 以下としたものが好ましい。重量平均分子量が 3,000 g/mol 未満では、水素化共役ジエン重合ブロックと水素化スチレン重合ブロックが部分的に相容する可能性があり、高温環境下での安定性低下の原因となる。重量平均分子量が 100,000 g/mol を超える場合には、水素化共役ジエン重合ブロックの相分離のサイズが大きくなる傾向にあり透明性低下の原因となって好ましくないし、やはり高温環境下での安定性低下の原因となる。

本発明の上記水素化スチレンポリマーからなる基板は 110 °C 以上、好ましくは 120 °C 以上、さらに好ましくは 130 °C 以上のガラス転移温度を有する。光ディスクは高温度の車中で使用されることも多いからであり、このような用途で

は110℃での耐熱テストが要求される。また、ガラス転移温度が110℃未満の場合には、記録時や再生時のレーザーの熱、または／および、相変化型光記録媒体では初期化（初期結晶化）の時の高パワーレーザーの照射で、ピットやランド・グループといったフォーマットパターンが変形するため、好ましくない。こうした点からは、ガラス転移温度は高い方が好ましく、140℃以上が特に好ましい。

本発明における水素化スチレンポリマーは次のようにして製造することができる。

水素化前のスチレンポリマーは、スチレンモノマー類あるいはそれと共にジエンと、有機リチウムを開始剤とするアニオン重合等の公知の方法により重合して製造することができる。

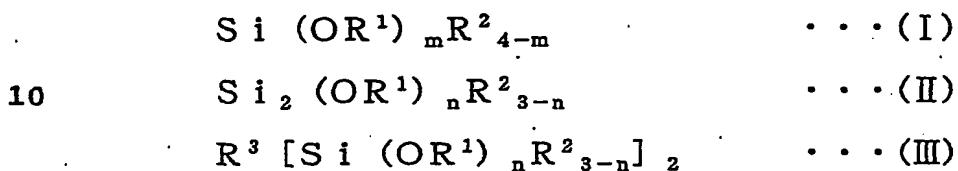
また分子の構造としては以上述べたように直鎖型、分岐型などがある。星型分岐構造を有する重合体を合成するには、一般に2つの方法が挙げられる。一つは重合開始剤に多官能性化合物を用い、該開始剤をコアとしてそこから放射状に重合させる方法である。

もう一つは直鎖状のポリマーを重合させた後、重合体の片方の末端にある重合活性末端を多官能性のカップリング剤により結合させる方法である。多官能性の重合開始剤を用いる方法は、目的とする星型分岐構造が得られやすいという利点があるが、高価な開始剤を用いる必要がある。一方、重合後にカップリングさせる方法は条件によってはカップリングが完全に進まず、完全な星型ポリマーが得られない可能性があるが、安価に製造できるという利点を有する。本発明においてはどちらの方法でも星型ブロック共重合体を合成することができるが、合成の容易さ、経済性の観点から後者の方法が好ましく用いられる。後者方法によるカップリング反応は、モノマーが全て反応した重合反応後、ポリマーの活性末端にカップリング剤となる多官能性化合物を添加することにより行う。

かかる多官能性化合物は、共重合体の活性なリチウム末端と反応して結合し得るものであり、その例としては、例えばテトラクロロシラン、トリクロロ（メチル）シラン、ビス（トリクロロシリル）メタン、ビス（トリクロロシリル）エタ

ン、ビス(トリクロロシリル)ヘキサンのごときクロロシラン類、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、シュウ酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アジピン酸ジエチルのごときジエステル化合物、トリメリット酸トリー-2-エチルヘキシルのごときトリエステル化合物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸二無水物のごとき酸無水物化合物等を挙げることができる。

さらに、より好ましいカップリング剤として、アルコキシシラン化合物を挙げることができる。アルコキシシラン化合物としては、具体的には下記式(I)～(III)で表される化合物を挙げることができる。



上記式(I)～(III)において、 R^1 および R^2 は同一または異なり、炭素数1～8のアルキル基または炭素数6～18のアリール基でありそして R^3 は炭素数1～10のアルキレン基である。 m は3または4であり、 n は2または3である。

上記式(I)～(III)で表されるアルコキシシラン化合物において、 R^1 、 R^2 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基またはフェニル基等のアリール基を好ましく例示することができる。 R^3 としては、メチレン基、エチレン基、1, 6-ヘキシレン基等のアルキレン基等が好ましい。

具体的な化合物として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラフェノキシシラン、トリメトキシ(メチル)シラン、ビス(トリメトキシシリル)エタン、ビス(トリエトキシシリル)エタン、ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、ビス(トリエトキシシリル)メタン等のアルコキシシラン類を例示することができる。テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシランは、安価であり経済性の面で好ましく、ビス(トリメトキシシリル)エタン等の6官能のアルコキシシラン化合物は、重合体と反応しやすく容易に4分岐の星型分岐構造を形成し得る点で好ましい。

カップリング反応は用いるカップリング剤の種類によるが、通常-20℃～150℃、好ましくは10℃～120℃の範囲で行われる。-20℃より反応温度

が低いとカップリング反応が進行しにくく、また150℃より高い場合には、活性な共重合体の末端がカップリング反応の前に失活しやすく好ましくない。

以上直鎖状、分岐状構造の重合体の合成について述べた。以下にこれらの重合体の水添反応について述べる。

5 水添反応の方法としては、従来公知の水添触媒を使用して実施可能である。水添に使用する触媒は特に限定されず、芳香族環および2重結合を水添することが可能な公知の触媒を使用することができる。具体的にはニッケル、パラジウム、白金、コバルト、ルテニウム、ロジウム等の貴金属またはその酸化物、塩、錯体等の化合物をカーボン、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ珪藻土等の多孔性担体に担持した固体触媒が挙げられる。これらのなかでもニッケル、パラジウム、白金をアルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ珪藻土に担持したものが反応性が高く好ましく用いられる。かかる水素化触媒は、その触媒活性によるが水素化前のスチレンポリマーに対して0.5～40重量%の範囲で使用することが好ましい。

10 水添反応条件は、通常水素圧30～250kgf/cm² (2.9MPa～24.5MPa)、反応温度70～250℃の範囲内で行われる。反応温度が低すぎると反応が進行しにくく、反応温度が高すぎると分子鎖の切断による分子量の低下が起りやすくなる。分子鎖の切断による分子量低下を防ぎかつ円滑に反応を進行させるには、用いる触媒の種類および濃度、共重合体の溶液濃度、分子量等により適宜決定される適切な温度、水素圧により水添反応を行うことが好ましい。

15 水添反応の際に用いられる溶媒は、水添触媒の触媒毒とならない溶媒を選ぶことが好ましく、重合反応時の溶媒として用いられるシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の飽和脂肪族炭化水素を好適に挙げることができる。その他に反応の活性を高める、あるいは分子鎖の切断による分子量の低下を抑制する目的で、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メチル-*t*-ブチルエーテル等のエーテル類、

20 エステル類、アルコール類等の極性溶媒を、重合体の溶解性を妨げない範囲内で上記溶媒に加えてもよい。

水添反応では、反応に使用する水添前のスチレンポリマーの濃度が3～50重量%の範囲内で水素化反応を行うことが好ましい。重合体の濃度が3重量%未満

では、生産性、経済性の面から好ましくなく、50重量%を越えると溶液粘度が上がりすぎ取り扱い面、また反応性の面からも好ましくない。

水添反応終了後は、遠心、漉過などの公知の後処理方法により触媒の除去を行うことができる。光学材料用途に用いる本発明では、樹脂内の残留触媒金属成分5はできる限り少なくする必要があり、かかる残留触媒金属量が10 ppm以下が好ましく、より好ましくは1 ppm以下である。水添触媒を除去した重合体溶液から、溶媒の蒸発留去、ストリッピングあるいは再沈殿等の方法により目的の水添重合体を得ることができる。

本発明の光記録媒体用基板は、上記のごとき水素化スチレンポリマーを通常射10出圧縮成形することにより製造される。

この成形の際、溶融成形時の熱安定性を向上させるため、イルガノックス10 10、1076（チバガイギー社製）等のヒンダードフェノール系、スミライザーGS、GM（住友化学社製）のような一部ヒンダードフェノール基を含有するアクリレート系化合物、HP136（チバガイギー社製）等のベンゾフラノン系15安定剤、イルガフォス168（チバガイギー社製）等のホスファイト系等に代表される安定剤を含有せしめることが好ましい。また、基板の透明性を損わない程度で、長鎖脂肪族アルコール、長鎖脂肪族エステル等の離型剤、その他滑剤、可塑剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等の添加剤を含有させることも可能である。

本発明の基板は、従来公知の射出圧縮成形機等の光ディスク成形設備を使用して製造することが可能である。基板の射出圧縮成形法では、成形条件は、基板厚みや媒体規格（フォーマット）や記録密度に大きく依存し、使用する材料にあわせて最適化する必要がある。0.6mm程度の基板厚みで、かつ、高記録容量の基板成形を行う場合、使用する樹脂材料の重合度にもよるところが大きいが、成形時の溶融温度を水素化スチレンポリマーの（ガラス転移温度+150）℃～（ガラス転移温度+210）℃、例えば、水素化ポリスチレンを使用する場合には、320℃から360℃とするのが好ましい。（ガラス転移温度+150）℃より溶融温度が低い場合には、樹脂の溶融粘度が高くなりすぎ、良好な転写性を実現できない。また、（ガラス転移温度+210）℃以上の樹脂温度で成形する場合には、

溶融時の熱劣化が激しいため、韌性が不足し、金型からの取出し時や基板の搬送時に破損する恐れが出てくる。通常はヒンダードフェノール安定剤では溶融時の熱劣化が大きいため、ヒンダードフェノール基含有アクリレート系化合物やベンゾフラノン系安定剤を熱安定剤として含有する樹脂を使用することが好ましい。

5 成形時の溶融温度はより好ましくは、水素化スチレンポリマーの（ガラス転移温度+160）℃～（ガラス転移温度+200）℃である。

成形時の金型温度は、使用するポリマーの（ガラス転移温度-70）℃から（ガラス転移温度-10）℃程度の範囲が好ましい。金型温度が（ガラス転移温度-70）℃より低い場合には、微細なピットや狭い幅の溝（グループ）を必要とする高密度記録用のスタンパーでの良好な転写を実現することができない。金型温度が、（ガラス転移温度-10）℃より高い場合には、転写性自体は向上するものの、ポリマーのガラス転移温度と近すぎるため、金型からの取り出し時に変形を受け、基板の平坦性（機械特性）が不良となり好ましくない。金型温度は、必要な転写性を満足し、かつ機械特性が媒体規格を満足する範囲で選択される。

15 こうして製造される本発明の光記録媒体用基板は400nmでの光線透過率が88%以上のものである。透過率は高い方が好ましく、89%以上がさらに好ましい。

本発明の光記録媒体用基板は、さらに、基板面の法線方向から0°および30°傾けた方向において測定されるシングルパスでのリターデーションの絶対値が30nm以下のものである。基板面の法線方向から0°および30°においてリターデーションの絶対値が、30nmを超えるものでは、高開口数のレンズを使用する場合に、情報の読み書きに使用するレーザー光の偏光特性が低下するために、ノイズ増加やジッター増加等の電気特性が低下するため好ましくない。また、基板の法線方向とレーザー光の入射角に対するマージンも小さなものとなり、好ましくない。こうしたリターデーションの絶対値は小さいほど好ましく、より好ましくは20nm以下、さらに好ましくは15nm以下である。なお、本発明の複屈折（リターデーション）の絶対値は、後記の市販の測定装置で用いられる波長での値であり、633nmの光での測定値である。633nmでリター

データーの小さいものは405 nmでも小さく、633 nmでリターデーションの大きいものは405 nmでも大きく、光記録媒体が405 nm程度の波長のレーザー光で記録再生される場合も、本発明は有効である。また、成形直後の基板の複屈折は時間とともに変化するので、本発明におけるリターデーション値は5 安定状態になってから測定されるものである。安定状態に早くするには、例えば80 °Cで数時間以上のアニールを行えばよい。

本発明の光記録媒体用基板の例としては、直径50 mmから300 mm、厚さ0.3 mmから3.0 mmで、約1.5 mm直径のセンターホールが開いたドーナツ形状のものを挙げることができる。特に、市販されているCD、DVDとの互換性を考慮するときは、直径120 mmで、厚さ0.6 mmまたは1.2 mmのものが好ましく用いられる。

本発明の光記録媒体は、上記の基板上に、第1誘電体層、記録層、第2誘電体層および反射層がこの順に配置されたものである。

本発明における誘電体層には、適当な屈折率(1.8~2.6)を有する非晶質状態の透明誘電体膜が好ましく使用される。このような保護層としての誘電体層としては、ZnS、ZnSe、ZnTe、PbS、PbTeなどの結晶性のカルコゲン化金属に、SiO₂、Al₂O₃、Ta₂O₅、TeO₂、GeO₂、SnO₂、In₂O₃、WO₃などの酸化物、またはSi₃N₄などの窒化物を添加したものが用いられる。とりわけZnSを主成分とし酸化物を添加したものは、透明性がよく、膜応力が小さいので好ましい。さらに該酸化物がSiO₂であれば非晶質化の効果が大きく、熱伝導率も小さく、原料価格も小さいので特に好ましい。

ここでZnSに対するSiO₂の添加量は12~35 mol%が好ましく、特に22~24 mol%が基板との接着性も良好で、もっとも有効に保護膜の機能をはたす。12 mol%より少ないと非晶質化の効果は小さく、また膜応力も大きい。35 mol%より多いと屈折率が小さくなり、また記録感度の低下と繰り返しオーバーライト耐久性の劣化があり好ましくない。20 mol%程度が、光学特性と記録感度と繰り返しオーバーライト耐久性の観点よりもっとも有効に保

護膜の機能をはたす。

第1の誘電体層の厚みはほぼ50～300nmである。この誘電体層は基板との接着性改善等の目的で、2層以上の種類の異なる誘電体層から構成されていることができる。

5 第2の誘電体層の厚みはほぼ10～100nmである。この誘電体層は記録層との接着性改善等の目的で、2層以上の種類の異なる誘電体層から構成されていることができる。

本発明の光記録媒体の記録層には、適当なキュリー温度と比較的大きいカ一回転角度を有する非晶質垂直磁気記録膜や相変化物質として一般的に知られている10ものが使用できる。すなわち、光磁気記録膜としてはTbFeCo膜を代表例とする希土類と遷移金属の合金膜が使用される。特に、405nm程度の波長で使用するには、GdFeCo膜、またはGdFeCo膜とTbFeCo膜との積層膜が好ましい。また、研究開発中のPtとCoとの人工格子膜も使用可能である。相変化型光記録媒体の記録膜としては、アモルファスと結晶間、あるいは結晶と15さらに異なる結晶間で状態変化を起こすTe、Se、Sb、In、Ge等の合金、具体的組成としてはSbTe、GeSbTe、GeSbTeSe、TeGeSnAu、GeTe、InSe、InSb、InSbTe、InSbSe、AgSbTe等が使用される。これらの記録層の厚みはほぼ10～100nmである。

これらの厚み構成は、記録、読み出しに使用されるレーザー波長に光学的に最20適な各層についての膜厚が選択され、例えば650nm波長のレーザーを使用する場合は第1誘電体層95nm／記録層19nm／第2誘電体層15nm／金属膜150nm程度である。

こうした誘電体層や記録層の形成に関しては、例えば特開平6-314439号公報および特開平11-39714号公報等にも記載がある。その記載が本願25発明に合体される。

本発明の光記録媒体に使用される反射層は、通常、金属薄膜であり、材料としては例えばAu、Al、Ti、Ni、Cr、Cu、Ag等の単体あるいはこれらを主成分とする合金を用いることができる。反射層の厚みはほぼ20～300n

mである。

さらに、反射層上には1～10 μm程度の紫外線硬化型樹脂保護層を形成することが好ましい。

このように加工されたディスク基板は、適宜貼り合わされ、光記録媒体として
5 使用される。

本発明の光記録媒体は、その基板として複屈折や吸水率が小さい水素化ステレンポリマーを使用し、光の照射により生じる記録層の物理特性の変化を利用して情報の記録・再生を行う光記録媒体であり、今後の高密度記録化に必要な光ヘッドの高開口数化、短波長化に有利な高密度光記録媒体である。

10

実施例

以下に実施例により本発明を詳述する。ただし、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

実施例の基板材料の製造に使用した原料は以下のものである。

15 • シクロヘキサン、メチルt-ブチルエーテル（溶媒）、スチレン、イソブレン：これらは、すべて蒸留精製を行い十分に乾燥したものを用いた。

• n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム：これらは関東化学（株）よりそれぞれ濃度1.57M、1.00Mのn-ヘキサン溶液を購入し、そのまま用いた。

20 • テトラメトキシシラン：信越化学工業（株）より購入し、濃度3.0重量%のシクロヘキサン溶液に調製し、該溶液中にモレキュラーシープ4Aを入れ十分に脱水したものを用いた。

• Ni／シリカ・アルミナ触媒（Ni担持率65重量%）、Pd／アルミナ触媒（Pd担持率1重量%）：Aldrichより購入し、そのまま用いた。

25 実施例および参考例で行った各種物性測定は以下の方法で行ったものである。

• 還元粘度（ηsp/C）：トルエン中、0.5g/dLの濃度で、30℃にて測定した。

• ガラス転移温度（Tg）：TA Instruments製 2920型DSCを

使用し、昇温速度は20°C／分で測定した。

・イソプレン共重合量、芳香族環の水素添加率(水添率)：JEOL JNM-A-400型核磁気共鳴吸収装置を用い、¹H-NMR測定により定量した。

・150°C以下の粘弾性測定：レオメトリック・サイエンティフィック(株)

5 社製RSAⅡ型を使用し、貯蔵弾性率(E')、損失弾性率(E")およびtan δの測定を行った。樹脂温度300°C、金型温度70°Cで射出成形により幅5mm、長さ50mm、厚さ2mmの試験片を成形し、-150°Cから測定可能な温度まで、3点曲げにより加振周波数1Hzにて測定した。

・粘弾性測定：レオメトリック・サイエンティフィック(株)社製RDAⅡ型を

10 使用し、コーン・プレート型治具で、280°Cにおいて振動実験を行い、貯蔵弾性率(G'(ω_0))、損失弾性率(G"(ω_0))およびtan δの測定を角振動数 ω が0.1～100(rad/s)の範囲で実施した。

なお、基板成形は以下の装置と金型で行った。

・ディスク成形：射出成形機(日精樹脂工業(株)製の商品名「MO40D3H」)により、ディスク径120mmのDVD用の金型とランドーグループ構造を有するスタンパー(片面の記録容量が2.6GBのDVD-RAM規格に準拠したフォーマットを有するスタンパー)を使用し、0.6mm厚のディスク基板を射出圧縮成形により成形した。

・400nmでの透過率：日立U-3200SPECTROPHOTOMETE Rを使用し、0.6mmのディスク基板を使用して、400nmでの透過率を測定した。

・リターデーション：オーク製作所(株)複屈折自動測定装置ADR200Bを使用して、基板面の法線方向から0°と30°において記録領域の最内周(中心から23mm)と最外周(中心から58mm)においてシングルパスで測定を行った。

・初期化：初期結晶化には株式会社シバソク製のバルクイレーザ装置(LK101A型)を用いた。

・ランド高さの保持率：基板を80°Cで8時間処理する前後でのランド高さを原

子間力顕微鏡AFM（デジタルインストルメント社製D3100）を使用して測定し、ランド高さの保持率を次式を用いて算出した。

$$\text{保持率 (\%)} = (\text{処理後のランド高さ}) / (\text{処理前のランド高さ}) \times 100$$

実施例1

5 容量10Lのステンレス製オートクレーブで、ポリスチレンのホモポリマー(BASF社製 Type 158K、重量平均分子量280,000)500gをシクロヘキサン2,400g、メチルt-ブチルエーテル1600gの混合溶媒に溶解させ、Ni/シリカ・アルミナ触媒(Ni担持量6.5重量%)140gを仕込み、水素圧100kg/cm²、温度180℃で6時間水添反応を行った。常温に戻し窒素置換を十分行った後、溶液をオートクレーブより取り出して孔径0.1ミクロンのメンブランフィルター（住友電工（株）製フルオロポア）を用いて加圧濾過を行ったところ、無色透明な溶液が得られた（溶液Aとする）。

この溶液に安定剤としてIrganox 1010（チバガイギー社製）を重合体に対して0.5重量%加えてから、減圧濃縮、フラッシングを行い溶媒を留去して塊状の無色透明な水素化スチレン重合体を得た。かかる重合体の還元粘度 η_{sp}/C は0.50dL/gであった。¹H-NMR測定で水添率を調べたところ9.9%以上であった。DSCにより測定したガラス転移温度は150℃であった。150℃以下の粘弾性測定の結果、80℃から150℃の範囲でtan δが0.04を超える温度を測定したところ103℃であった。さらに粘弾性測定により280℃で振動実験を行ったが、角振動数0.1(rad/s)以上100(rad/s)以下の範囲では、tan δに極大は観測されなかった。

得られた樹脂を使用して、シリンダー温度330℃、射出成形用金型温度は可動側140℃、固定側135℃として、DVDディスク基板の成形を行い、水素化ポリスチレン重合体からなるディスク基板を作成した。該ディスク基板の400nmでの透過率、リターデーションの絶対値および80℃で熱処理した際のランド高さの保持率を表1に示す。

得られた基板上にマグнетロンスパッタリングによって無機薄膜を形成した。

使用したスパッタ装置はANELVA Corp. 製のインラインスパッタ装置

(ILC 3102型) であり、公転するトレイに基板8枚をセットし、各基板は自転しながら製膜できる装置構成となっている。すなわち、同時に8枚の基板に同じ膜構成の媒体を作製できることになり、基板の優劣比較を厳密に行うことができた。第1誘電体層としてZnS-SiO₂膜を、記録層として相変化型のGeSbTe膜を、第2誘電体層としてZnS-SiO₂膜を、反射膜としてはAlCr合金膜を第1誘電体95nm/記録層19nm/第2誘電体15nm/金属膜150nmとなるように堆積した。さらに紫外線硬化性樹脂層を設けた後、2枚の基板を貼り合わせ、媒体の初期化を行った。このように作製した相変化型光記録媒体を用いて、記録再生特性、特にジッターを評価した。評価にはパルステック工業株式会社製のDDU-1000型評価機を用いた。評価条件は2.6GB/面の記録容量のDVD-RAM規格に準拠して行った。すなわち、用いた光ヘッドは、レーザー波長650nm、NA=0.60であり、ディスク面へのレーザー光入射角度を可変できるようになっている。ディスク面法線とレーザー光軸との傾き角度をチルト角度と称する。円周方向に傾き(チルト)を付けることとも、半径方向に傾き(チルト)を付けることも可能であるが、一般には半径方向のディスク反りが問題となる(半径方向の反りを小さく製造することが難しい)ことより、本特許の評価では、半径方向にチルト角度を変えて電気特性を評価した。なお、線速度6.0m/sec一定で半径25mmの所で評価した。各チルト角度で、ピークパワー12mWでランダムデータを記録し、再生パワー1.0mWでデータを再生し、グループのジッターを評価した。そして、ジッター値が8.5%以下となるチルト角度の範囲幅をチルトマージンと称する。チルトマージンの大きいことは、広い範囲の性能バラツキがあるドライブへの適合性があることになり、光記録媒体としては最も望ましい特性である。結果を表1に示した。

実施例2

容量5Lのステンレス製オートクレーブの内部を十分に乾燥し、窒素置換した後、シクロヘキサン1,650g、スチレン270gを仕込んだ。続いてsec-1-ブチルリチウム4.8mmolに相当する量を濃度1.57Mのシクロヘキサン溶液の形で加えて重合を開始させた。温度45℃で2時間攪拌してスチレンを

完全に反応させた後、イソブレン30.0 gを加えてさらに50℃で2時間反応させた。次いでテトラメトキシシラン1.19 mmolを濃度3.0重量%のシクロヘキサン溶液の形で添加し、温度を55℃に昇温してカップリング反応を実施した。カップリング反応を開始してから2時間後に2-プロパノール0.34 gを加えた。

この共重合体溶液を10Lのステンレス製オートクレーブに移して、シクロヘキサン1,470g、メチルチープチルエーテル535gを追加し、Ni/シリカ・アルミナ触媒 (Ni 担持量 65重量%) 50gを加え、水素圧100kg/cm²、温度180℃で4時間水添反応を行った。常温に戻し窒素置換を十分行った後、溶液をオートクレーブより取り出して孔径0.1ミクロンのメンブランフィルター (住友電工(株) 製フルオロポア) を用いて加圧濾過を行ったところ、無色透明な溶液が得られた (溶液Bとする)。

このようにして得られる溶液B 1,000gに対して、実施例1で得られる水素化ポリスチレン重合体の溶液 (溶液A) 682gの割合で混合して、重合体の重量比が50/50になるように混合し、安定剤としてIrganox 1010 (チバガイギー社製) を重合体に対して0.5重量%加えてから、減圧濃縮、フラッシングを行い溶媒を留去して塊状の無色透明な水素化スチレン-イソブレン共重合体・水素化スチレン重合体混合樹脂を得た。かかる重合体の濃度0.5g/dLのトルエン溶液中、30℃で測定した還元粘度 η_{sp}/c は0.47dL/gであった。DSCにより測定したガラス転移温度は149℃であった。また、¹H-NMR測定で水添率を調べたところ99%以上であった。粘弾性の測定により、80℃から150℃の範囲でtan δが0.04を超える温度を測定したところ94℃であった。さらに280℃で振動実験を行ったところ、角振動数(ω)が0.1 (rad/s) 以上100 (rad/s) 以下の範囲では、tan δは $\omega=0.4$ (rad/s) に極大を示し、その際のG'は84 (Pa) であった。

得られた樹脂を使用して、シリンダー温度320℃、射出成形用金型温度は可動側120℃、固定側125℃として、DVDディスク基板の成形を行った。該ディスク基板の400nmでの透過率、リターデーションの絶対値および、80℃

で熱処理した際のランド高さの保持率を、表1に示す。

さらに実施例1と同様にして第1誘電体層、記録層、第2誘電体層、反射層、紫外線硬化型樹脂保護層の構成からなる相変化型光記録媒体を作成した。なお、前記のように、スパッタ製膜は実施例1と同時に1つのトレイにセットして製膜した。さらに、実施例1と同様にして、ジッターのチルトマージンを求めた。結果を表1に記載する。

実施例3

容量5Lのステンレス製オートクレーブの内部を十分に乾燥し、窒素置換した後、シクロヘキサン1, 282g、ステレン271gを仕込んだ。続いてsec-ブチルリチウム4. 6mmolに相当する量を濃度1. 57Mのシクロヘキサン溶液の形で加えて重合を開始させた。温度50℃で2時間攪拌してステレンを完全に反応させた後、イソブレン30. 0gを加えてさらに50℃で2時間反応させた。次いでテトラメトキシシラン1. 3mmolを濃度3. 0重量%のシクロヘキサン溶液の形で添加し、50℃でさらにカップリング反応を実施した。カップリング反応を開始してから2時間後に2-プロパノール0. 25gを加えた。

この共重合体溶液を10Lのステンレス製オートクレーブに移して、シクロヘキサン2, 000g、メチルt-ブチルエーテル530gを追加し、Ni/シリカ・アルミナ触媒(Ni担持量6.5重量%)50gを加え、水素圧100kg/cm²、温度160℃で8時間水添反応を行った。常温に戻し窒素置換を行った後、溶液をオートクレーブより取り出して孔径0. 1ミクロンのメンプランフィルター(住友電工(株)製フルオロポア)を用いて加圧濾過を行ったところ、無色透明な溶液が得られた。

このようにして得られる溶液に対して、安定剤としてIrganox1010(チバガイギー社製)を重合体に対して0. 5重量%加えてから、減圧濃縮、フラッシングを行い溶媒を留去して塊状の無色透明な星型分岐水素化ステレン-イソブレン共重合体樹脂を得た。かかる重合体の濃度0. 5g/dLのトルエン溶液中、30℃で測定した還元粘度 η_{sp}/c は0. 41dL/gであった。DSCにより測定したガラス転移温度は147℃であった。また、¹H-NMR測定で

水添率を調べたところ99%以上であった。粘弾性の測定により、80℃から150℃の範囲で $\tan \delta$ が0.04を超える温度を測定したところ77℃であった。さらに280℃で振動実験を行ったところ、角振動数 (ω) が0.1 (rad/s) 以上100 (rad/s) 以下の範囲では、 $\tan \delta$ は $\omega = 63$ (rad/s) に極大を示し、その際の G' は4,200 (Pa) であった。

得られた樹脂を使用して、シリンダー温度340℃、射出成形用金型温度は可動側110℃、固定側105℃として、DVDディスク基板の成形を行った。該ディスク基板の400 nmでの透過率、リターデーションの絶対値および、80℃で熱処理した際のランド高さの保持率を、表1に示す。

10 さらに実施例1と同様にして第1誘電体層、記録層、第2誘電体層、反射層、紫外線硬化型樹脂保護層の構成からなる相変化型光記録媒体を作成した。なお、前記のように、スペッタ製膜は実施例1と同時に1つのトレイにセットして製膜した。さらに、実施例1と同様にして、ジッターのチルトマージンを求めた。結果を表1に記載する。

15 実施例4

容量10Lのステンレス製オートクレーブの内部を十分に乾燥し、窒素置換した後、シクロヘキサン4,503g、スチレン507gを仕込んだ。続いてn-ブチルリチウム11mmolに相当する量を濃度1.57Mのシクロヘキサン溶液の形で加えて重合を開始させた。温度45℃で2時間攪拌してスチレンを完全20に反応させた後、イソブレン174gを加えてさらに50℃で2時間反応させた。次いでスチレン427gを添加し、温度を52℃に昇温してさらに反応を行い、2時間後に2-プロパノール0.74gを加えた。

実施例3と同様にして、Ni/シリカ・アルミナ触媒 (Ni担持量6.5重量%) を用い、水素圧100 kg/cm²、温度180℃で5時間水添反応を行った。25常温に戻し窒素置換を十分行った後、溶液をオートクレーブより取り出して孔径0.1ミクロンのメンプランフィルター (住友電工(株) 製フルオロポア) を用いて加圧濾過を行ったところ、無色透明な溶液が得られた。(この溶液を溶液Cとする)

溶液Cに対して、実施例1で得られた溶液Aを添加し、溶液中の重合体の重量比が33/67（溶液C中の重合体の含有率が33重量%）になるように混合し、減圧濃縮、フラッシングを行い溶媒を留去して塊状の無色透明な水素化スチレン-イソブレン共重合体組成物を得た。かかる重合体の濃度0.5g/dLの還元5 粘度 η_{sp}/C は0.48dL/gであった。 1H -NMR測定で水添率を調べたところ99.5%であった。温度300°Cで測定した溶融粘度は、シェアレート 10^3 s^{-1} で1020poiseであった。DSCにより測定したガラス転移温度は149°Cであった。粘弾性の測定により、80°Cから150°Cの範囲でtan δ 10 が0.04を超える温度を測定したところ89°Cであった。さらに280°Cで振動実験を行ったが、角振動数0.1(rad/s)以上100(rad/s)以下の範囲では、tan δ に極大は観測されなかった。

さらにこの樹脂を使用して、シリンダー温度320°C、射出成形用金型温度は可動側127°C、固定側122°Cとして、DVDディスク基板の成形を行った。該ディスク基板の400nmでの透過率、リターデーションの絶対値および、815 0°Cで熱処理した際のランド高さの保持率を表1に示す。実施例1と同様にして第1誘電体層、記録層、第2誘電体層、反射層、紫外線硬化型樹脂保護層の構成からなる相変化型光記録媒体を作成した。なお、前記のように、スパッタ製膜は実施例1と同時に1つのトレイにセットして製膜した。さらに、実施例1と同様にして、ジッターのチルトマージンを求めた。結果を表に記載する。

20 実施例5

(1) 容量5Lのステンレス製オートクレーブの内部を十分に乾燥し、窒素置換した後、シクロヘキサン1,733g、スチレン145gを仕込んだ。続いてsec-ブチルリチウム2.3mmolに相当する量を濃度1.57Mのシクロヘキサン溶液の形で加えて重合を開始させた。温度45°Cで2時間攪拌してスチレンを完全に反応させた後、イソブレン15.0gを加えてさらに50°Cで2時間反応させた。次いでスチレン136gを添加し、温度を50°Cのまま、さらに反応を行い、2時間後に2-プロパノール0.25gを加えた。

(2) (1)で得た共重合体溶液を10Lのステンレス製オートクレーブに移し

て、シクロヘキサン1, 417 g、メチル *t*-ブチルエーテル530 gを追加し、Ni／シリカ・アルミナ触媒 (Ni 担持量65重量%) 50 gを加え、水素圧100 kg/cm²、温度190℃で4時間水添反応を行った。常温に戻し窒素置換を十分行った後、溶液をオートクレーブより取り出して孔径0.1ミクロンのメンプランフィルター (住友電工(株) 製フルオロポア) を用いて加圧濾過を行ったところ、無色透明な溶液が得られた。

(3) 減圧濃縮、フラッシングを行い溶媒を留去して塊状の無色透明な水素化スチレン-イソブレン共重合体を得た。かかる重合体の濃度0.5 g/dLのトルエン溶液中、30℃で測定した還元粘度 η_{sp}/c は0.44 dL/gであった。

10 ¹H-NMR測定で水添率を調べたところ99.5%以上であった。DSCにより測定したガラス転移温度は146℃であった。粘弾性の測定により、80℃から150℃の範囲でtan δが0.04を超える温度を測定したところ80℃であった。さらに280℃で振動実験を行ったところ、角振動数(ω)が0.1 (rad/s) 以上100 (rad/s) 以下の範囲では、tan δはω=1 (rad/s) に極大を示し、その際のG'は14 (Pa) であった。

さらにこの樹脂を使用して、シリンダー温度320℃、射出成形用金型温度は可動側118℃、固定側113℃として、DVDディスク基板の成形を行った。該ディスク基板の400 nmでの透過率、リターデーションの絶対値および、80℃で熱処理した際のランド高さの保持率を表1に示す。

20 実施例1と同様にして第1誘電体層、記録層、第2誘電体層、反射層、紫外線硬化型樹脂保護層の構成からなる相変化型光記録媒体を作成した。なお、前記のように、スパッタ製膜は実施例1と同時に1つのトレイにセットして製膜した。さらに、実施例1と同様にして、ジッターのチルトマージンを求めた。結果を表1に記載する。

25 実施例6

実施例4と同様にアニオン重合により、重量平均分子量は125,000 g/mol、イソブレンの共重合量10重量%のスチレン-イソブレン-スチレン共重合体を製造した。得られた共重合体溶液を実施例4と同様にして、Ni／シリ

力・アルミナ触媒 (Ni 担持量 6.5 重量%) を使用して、水素添加反応を行い、スミライザー GS (住友化学社製) を重合体に対して 0.5 重量% となるように加えてから、減圧濃縮、フラッシングを行い溶媒を留去して塊状の無色透明な水素化スチレン-イソプレン-スチレン共重合体を得た。得られた重合体水素添加

5 物の溶液と、実施例 1 と同様にして得られる水素添加物溶液 (溶液 A) をそれぞれの水素添加物の混合比が 1 対 1 となるように混合した後、スミライザー GS (住友化学社製) を重合体に対して 0.5 重量% となるように加えてから、減圧濃縮、フラッシングを行い溶媒を留去して塊状の無色透明な水素化スチレン-イソプレン-スチレン共重合体組成物を得た。かかる組成物の濃度 0.5 g/dL のトル

10 エン溶液中、30°C で測定した還元粘度 η_{sp}/C は 0.48 dL/g であった。

1H -NMR 測定で水添率を調べたところ 99% 以上であった。また、DSC により測定したガラス転移温度は 146°C であった。粘弾性の測定により、80°C から 150°C の範囲で $\tan \delta$ が 0.04 を超える温度を測定したところ 84°C であった。さらに 280°C で振動実験を行ったが、角振動数 0.1 (rad/s) 15 以上 100 (rad/s) 以下の範囲では、 $\tan \delta$ に極大は観測されなかった。

さらにこの樹脂を使用して、シリンダー温度 340°C、射出成形用金型温度は可動側 125°C、固定側 120°C として、DVD-RAM ディスク基板の成形を行った。該ディスク基板の 400 nm での透過率、リターデーションの絶対値および、80°C で熱処理した際のランド高さの保持率を表に示す。

20 さらに実施例 1 と同様にして第 1 誘電体層、記録層、第 2 誘電体層、反射層、紫外線硬化型樹脂保護層の構成からなる相変化型光記録媒体を作成した。なお、前記のように、スパッタ製膜は実施例 1 と同時に 1 つのトレイにセットして製膜した。さらに、実施例 1 と同様にして、ジッターのチルトマージンを求めた。結果を表 1 に記載する。

25 比較例

ポリカーボネート樹脂 (帝人化成株式会社製 AD5503) を用いて、シリンダー温度 360°C、射出成形用金型温度は可動側 123°C、固定側 128°C として、DVD ディスク基板の成形を行った。該ディスク基板のリターデーション

の絶対値を、表1に示す。実施例1と同様にして第1誘電体層、記録層、第2誘電体層、反射層、紫外線硬化型樹脂保護層の構成からなる相変化型光記録媒体を作成した。さらに、実施例1と同様にして、ジッターのチルトマージンを求めた。結果を表1比較例に記載する。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例
400 nm透過率 (%)	8.9	8.8	8.9	8.8	8.8	8.8	8.7
リターデーション (nm、波長633 nm)							
2.3 mm 垂直	12.7	8.6	1.5	11.1	7.8	7.3	30.1
2.3 mm 30°	16.0	12.5	3.2	11.1	8.2	8.7	75.8
5.8 mm 垂直	2.9	2.3	0.3	4.4	2.9	1.3	18.9
5.8 mm 30°	6.0	4.7	1.1	7.9	5.9	6.3	29.8
ランド高さ保持率 (%)	100	98	95	99	97	98	100
チルトマージン (°)							
ランド	1.2	1.0	1.3	1.0	1.1	1.3	0.7
グループ	1.4	1.2	1.4	1.1	1.3	1.4	1.0

請求の範囲

1. 光照射による記録層の物理特性の変化を利用して情報の記録と再生を行う光記録媒体であつて、
 - 5 (1) 核水添されたスチレン重合単位の含有量が 80 重量%以上である、水素化スチレンポリマーからなり、
 - (2) ガラス転移温度が 110 °C 以上であり、
 - (3) 400 nm での光線透過率が 88 % 以上でありそして
 - (4) 基板面の法線方向から 0° および 30° におけるリターデーションが絶
 - 10 対値で 30 nm 以下である、
ことによって特徴づけられる基板からなる光記録媒体。
 2. 水素化スチレンポリマーが核水添されたスチレン重合単位の含有量が 80 ~ 99 重量% の範囲にありそして 1 Hz の粘弾性測定において $\tan \delta$ が 0.04 を超える温度が 80 ~ 150 °C の範囲にある請求項 1 に記載の光記録媒体。
 - 15 3. 水素化スチレンポリマーが核水添されたスチレン重合単位の含有量が 80 ~ 99.99 重量% の範囲にありそして 280 °C における粘弾性測定において $\tan \delta$ が角振動数 ω (rad/s) に対して極大値を有し、そして $\tan \delta$ の極大 20 値における角振動数 ω_0 (rad/s) での弾性項 G' (ω_0) が 10^3 Pa 以下である請求項 1 に記載の光記録媒体。
 4. 水素化スチレンポリマーが水素化された共役ジエン重合単位を 20 重量% 以下で含有する請求項 1 に記載の光記録媒体。
 - 25 5. 基板上に、第 1 誘電体層、記録層、第 2 誘電体層および反射層がこの順序で配置されている請求項 1 に記載の光記録媒体。

6. (1) 核水添されたスチレン重合単位の含有量が 80 重量% 以上である、水素化スチレンポリマーからなり、

(2) ガラス転移温度が 110 °C 以上であり、

(3) 400 nm での光線透過率が 88 % 以上でありそして

5 (4) 基板面の法線方向から 0° および 30° におけるリターデーションが
絶対値で 30 nm 以下である、

ことによって特徴づけられる、光記録媒体用基板。

7. 水素化スチレンポリマーが核水添されたスチレン重合単位の含有量が 80 ~
10 99 重量% の範囲にありそして 1 Hz の粘弾性測定において $\tan \delta$ が 0.04
を超える温度が 80 ~ 150 °C の範囲にある請求項 6 に記載の基板。

8. 水素化スチレンポリマーが核水添されたスチレン重合単位の含有量が 80 ~
99.99 重量% の範囲にありそして 280 °C における粘弾性測定において $\tan \delta$
15 δ が角振動数 ω (rad/s) に対して極大値を有し、そして $\tan \delta$ の極大
値における角振動数 ω_0 (rad/s) での弾性項 G' (ω_0) が 10^3 Pa 以下で
ある請求項 6 に記載の基板。

9. 水素化スチレンポリマーが水素化された共役ジエン重合単位を 20 重量% 以
20 下で含有する請求項 1 に記載の基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03523

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G11B7/24, C08F8/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G11B7/24, 11/105, C08F8/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 10-116442, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 06 May, 1998 (06.05.98), Claims; Par. Nos. [0016] to [0017], [0025] (Family: none)	1,4,5,6,9
A	JP, 3-142730, A (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.), 18 June, 1991(18.06.91), Claims (Family: none)	2,3,7,8
Y	JP, 11-189614, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 13 July, 1999 (13.07.99), Claims; Par. No. [0038] (Family: none)	1,4,5,6,9
P,A	WO, 01/23437, A1 (Teijin Limited), 05 April, 2001 (05.04.01)	1-9

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 July, 2001 (02.07.01)Date of mailing of the international search report
10 July, 2001 (10.07.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1. 7 G11B 7/24, C08F 8/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1. 7 G11B 7/24, 11/105, C08F 8/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-116442 A (三菱化学株式会社) 6. 5月. 1998 (06. 05. 98)	1, 4, 5, 6, 9
A	【特許請求の範囲】、【0016】-【0017】、 【0025】 (ファミリーなし)	2, 3, 7, 8
Y	JP 3-142730 A (三菱瓦斯化学株式会社) 18. 6月. 1991 (18. 06. 91) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 4, 5, 6, 9

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの
 「I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 07. 01

国際調査報告の発送日

10.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山下 達也

5D 9645



電話番号 03-3581-1101 内線 3551

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 11-189614 A (旭化成工業株式会社) 13. 7月. 1999 (13. 07. 99) 【特許請求の範囲】、【0038】 (ファミリーなし)	1, 4, 5, 6, 9
P, A	WO 01/23437 A1 (帝人株式会社) 5. 4月. 2001 (05. 04. 01)	1-9